



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 74718

C (45) Patentti myönnetty
Patent mottagat 10 03 88

(51) Kv.Ik./Int.Cl. C 08 L 69/00, 51/04, 55/02

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus – Patentansökning	824124
(22) Hakemispäivä – Ansökningsdag	30.11.82
(23) Alkupäivä – Giltighetsdag	30.11.82
(41) Tullut julkiseksi – Blivit offentlig	03.06.83
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. – Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.11.87
(86) Kv. hakemus – Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet	02.12.81
Alankomaat-Nederländerna(NL) 8105437	
Toteennäytetty-Styrkt	

- (71) Stamicarbon B.V., P.O.Box 10, Geleen, Alankomaat-Nederländerna(NL)
- (72) Petrus Hubertus Maria Van Bokhoven, Sweikhuizen,
Pieter Jan Van Asperen, Geleen, Alankomaat-Nederländerna(NL)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Polymeeriseos, joka perustuu polykarbonaattiin, kopolymeriin ja oksaskopolymeriin - Polymerkomposition baserad på ett polykarbonat, en kopolymer och en ymsampolymer

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu polymeeriseokseen, joka perustuu polykarbonaattiin ja vinyyliaromaattisen yhdisteen ja tyydyttämättömän nitriliyhdisteen oksaskopolymeriin kumin kaltaisella polymeerilla.

Polymeerin virtausominaisuuksien parantamiseksi keksinnön mukainen polymeeriseos sisältää:

A. yhtä tai useampaa oksaskopolymeriä, jotka on saatu polymeroimalla 40-80 paino-osaa monomeeriseosta, joka sisältää:

20-40 paino-% akryylinitriiliä
60-80 paino-% styreeniä ja
0-20 paino-% yhtä tai useampaa muuta monomeeria
20-60 paino-osan kanssa kumia (suhteessa 100 paino-osaan oksaskopolymeriä),

B. yhtä tai useampaa oksaskopolymeriä, jotka on saatu polymeroimalla 75-90 paino-osaa monomeeriseosta, joka sisältää:

20-40 paino-% akryylinitriiliä
60-80 paino-% styreeniä ja
0-20 paino-% yhtä tai useampaa muuta monomeeria
10-25 paino-osan kanssa kumia (suhteessa 100 paino-osaan oksaskopolymeriä),

C. styreenin ja akryylinitriilin kopolymeria, joka on saatu polymeroimalla 60-80 paino-osaa styreeniä ja 20-40 paino-osaa akryylinitriiliä, ja

D. yhtä tai useampaa polykarbonaattia polymeeriseoksen kumipitoisuuden ollessa välillä 5-30 paino-%, ja eron oksaskopolymeerien kumipitoisuuksien välillä ollessa ainakin 5 paino-%.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser en polymerblandning, som baserar sig på polykarbonat och en ymppolymer av en vinylaromatisk förening och en omättad nitrilförening på en gummiliknande polymer.

För att förbättra strömningsegenskaper av polymeren innehåller polymerblandningen enligt uppfinningen:

A. en eller flera ymppolymerer, erhållna genom polymerisering 40-80 viktdelar av en monomerblandning, som innehåller:

20-40 vikt-% av akrylnitril

60-80 vikt-% av styren och

0-20 vikt-% av en eller flera andra monomerer, med 20-60 viktdelar av gummi (i förhållande till 100 viktdelar ymppolymeren),

B. en eller flera ymppolymerer, erhållna genom polymerisering 75-90 vikt-delar av en monomerblandning, som innehåller:

20-40 vikt-% av akrylnitril

60-80 vikt-% av styren och

0-20 vikt-% av en eller flera andra monomerer, med 10-25 vikt-delar av gummi (i förhållande till 100 viktdelar ymppolymeren),

C. kopolymer av styren och akrylnitril, erhållen genom polymerisering av 60-80 viktdelar av styren och 20-40 viktdelar av akrylnitril och

D. en eller flera polykarbonater, medan polymerblandningens gummihalt är mellan 5 och 30 vikt-% och skillnaden mellan ymppolymerenas gummihalter är minst 5 vikt-%.

Polymeeriseos, joka perustuu polykarbonaattiin, kopolymeeriin ja oksaskopolymeeriin

Tämä keksintö käsittää polymeeriseoksen, joka perustuu polykarbonaattiin ja vinyyliaromaattisen yhdisteen ja tyydyttymättömän nitriiliyhdisteen oksaskopolymeeriin kumin kaltaisella polymeerilla.

Tämäntyyppinen polymeeriseos tunnetaan mm. DE-patenteista 1 170 141 ja 1 810 993 ja julkisista NL-patenttihakemuksista 7316731 ja 7316732, jotka on kuulutettu julkista tarkastusta varten.

DE-patentti 1 170 141 kuvailee polykarbonaatin ja polymeerin seoksia, jossa polymeeri on saatu aromaattisen vinyyliyhdisteen ja tyydyttymättömän nitriiliyhdisteen oksaspolymeroinnilla polybutadieenin kanssa.

DE-patentin 1 810 993 mukaan sellaisten seosten lämmönkestävyyttä, lovi-iskulujuutta ja kovuutta voidaan parantaa liittämällä siihen kopolymeeria, joka sisältää ainakin 50 paino-% -metyylistyreeniä.

NL-patenttihakemuksen 7316731 mukaan näiden patenttien mukaisten seosten sulahitsauksia voidaan vahvistaa käyttämällä oksaskopolymeeria 40-80 painoprosentin kanssa kumia, kun oksaspolymeerin keskimääräinen hiukkaskoko on välillä 0,2-5 μ m.

NL-patenttihakemus 7316732 tuo julki, että sama päämäärä voidaan saavuttaa käyttämällä oksaskopolymeeria, jonka keskimääräinen hiukkaskoko on välillä 0,05-0,19 μ m.

EP-patenttihakemuksessa 51 336 kuvataan polymeerikokoonpanoa, joka perustuu polykarbonaattiin ja erityiseen oksaskopolymeeriin.

EP-patenttihakemus 5202 kuvaa polymeeriseosta, joka perustuu polykarbonaattiin, ABS-tyyppiseen oksaskopolymeeriin, jonka kumipitoisuus on 5-50 paino-%, toiseen ABS-tyyppiseen oksaskopolymeeriin, jonka kumipitoisuus on 60-90 paino-%, ja valinnan mukaan kopolymeriin. Tämän hakemuksen kohteena on saada aikaan seoksia, jotka säilyttävät iskulujuutensa jopa hyvin alhaisissa lämpötiloissa.

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan yllä kuvatun tapainen polymeeriseos, jossa virtausominaisuutta parannetaan samalla, kun muut mekaaniset ominaisuudet, kuten iskulujuus ja kovuus, pysyvät ennallaan.

Keksinnön mukainen polymeeriseos tunnetaan siitä, että se sisältää:

- A. 50-95 paino-% laskettuna (A+B):stä yhtä tai useampaa oksaskopolymeeria, jotka on saatu polymeroimalla 40-80 paino-osaa monomeeriseosta, joka sisältää:
- 20-40 paino-% akrylinitriiliä
 - 60-80 paino-% styreeniä ja
 - 0-20 paino-% yhtä tai useampaa muuta monomeeria
 - 30-50 paino-osan kanssa kumia,
- B. 5-50 paino-% laskettuna (A+B):stä yhtä tai useampaa oksaskopolymeeria, jotka on saatu polymeroimalla 75-90 paino-osaa monomeeriseosta, joka sisältää:
- 20-40 paino-% akrylinitriiliä
 - 60-80 paino-% styreeniä ja
 - 0-20 paino-% yhtä tai useampaa muuta monomeeria
 - 10-25 paino-osan kanssa kumia,
- C. 15-50 paino-% laskettuna (A+B+C):stä kopolymeria, joka on saatu polymeroimalla 20-40 paino-osaa akrylinitriiliä ja 60-80 paino-osaa styreeniä, ja
- D. 5-95 paino-% laskettuna (A+B+C+D):stä yhtä tai useampaa polykarbonaattia polymeeriseoksen kumipitoisuuden ollessa välillä 5-30 paino-%, ja eron oksaskopolymeerien kumipitoisuuksien välillä ollessa ainakin 5 paino-%.

74718

Tässä yhteydessä termit styreeni ja akryylnitriili käsitteivät styreenin ja akryylnitriilin johdannaiset, kuten α -metyylistyreenin ja metakryylnitriilin.

Yllättäen on havaittu, että sellaisessa seoksessa hyvät virtausominaisuudet yhdistyvät hyvään iskulujuuteen (jopa alhaisissa lämpötiloissa), kovuuteen, jäykkyyteen ja absorboituneeseen energiaan putoavan nuolen kokeessa.

Tämä on erityisen tärkeää monimutkaisille tuotteille, kuten auton osille, esimerkiksi kojelautoina ja säleikköinä. Eräs lisäetuna on se, etteivät nämä polymeeriseokset tuo mitään ongelmia, jotka liittyvät sulaliitosten lujuuteen. Hyvän virtauskäyttäytymisen lopputuloksena on sulaliitoksilla riittävä lujuus, ja ne ovat kokonaan, tai itse asiassa, näkymättömiä.

Periaatteessa mikä tahansa termoplastinen polykarbonaatti on sopiva keksinnön valukelpoisiin massoihin. Polykarbonaatit itsessään tunnetaan, ja niitä voidaan saada esimerkiksi dihydroksi- tai polyhydroksiyhdisteiden reaktiolla fosgeenin tai hiilihapon diesterin kanssa.

Dihydroksiyhdisteitä, jotka ovat erityisen sopivia, ovat dihydroksidiaryylialkaanit koskien niitä yhdisteitä, jotka sisältävät alkyyliryhmiä tai kloori- tai bromiatomeja orto-asemassa hydroksyyli ryhmään nähden.

Seuraavat yhdisteet ovat parempina pidettyjä dihydroksidiaryylialkaaneja: 4-4'-dihydroksi-2,2-difenyylipropani (bisfenoli A), tetrametyylibisfenoli A, tetraklooribisfenoli A, tetrabromibisfenoli A ja bis-(4-hydroksifenyyli)-p-di-isopropyylibentseeni. Polykarbonaattien, joita voidaan valmistaa yksin dihydroksidiaryylialkaaneista, lisäksi voidaan käyttää haaroittuneita polykarbonaatteja. Tämän tavan paisten polykarbonaattien valmistamiseksi osa dihydroksiyhdisteistä, esimerkiksi 0,2-2 mooli-%, korvataan polyhydroksiyhdisteellä.

74718

Esimerkkejä sopivista polyhydroksiyhdisteistä ovat:

1,4-bis(4',4,2'-dihydroksitrifenyylimetyyli)bentseeni, floroglusinoli, 4,6-dimetyyli-2,4,6-tri(4-hydroksifenyyli)-2-hepteeni, 4,6-dimetyyli-2,4,6-tri(4-hydroksifenyyli)-heptaani, 1,3,5-tri(4-hydroksifenyyli)bentseeni, 1,1,1-tri(4-hydroksifenyyli)-etaani ja 2,2-bis(4,4'-(4,4'-dihydroksidifenyyli)sykloheksyyli)propaani.

Mainitun tyyppisiä polykarbonaatteja on esimerkiksi kuvattu US-patenteissa 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 3 271 368, 2 970 137, 2 991 273, 3 271 367, 3 280 078, 3 014 891 ja 2 999 846.

Jos polymeerikokoonpanolta vaaditaan palonsuojaominaisuuksia, voi polykarbonaatti-komponentti sisältää riittävästi kokonaan tai osaksi halogenoitua polykarbonaattia.

Oksaskopolymeerejä voidaan saada polymeroimalla styreeniä ja akryylinitriiliä kumin läsnäollessa, mieluummin emulsioissa.

Erilaiset tunnetut polymerointitekniikat ovat sopivia tähän tarkoitukseen, kuten emulsio-, suspensio-, möhkäle- ja liuospolymerointi tai näiden yhdistelmät, kuten möhkäle-suspensio-, emulsio-möhkäle- ja emulsio-suspensio-polymerointi. On myös mahdollista valmistaa kahta tai useampaa oksaskopolymeeria kahdella tai useammalla erilaisella polymerointitekniikalla.

Styreenin ja akryylinitriillin kopolymeeri valmistetaan mieluummin emulsiossa tai suspensiossa, mutta myös muilla mainittuja polymerointitapoja voidaan käyttää.

Emulsiopolymerointi voidaan tehdä tavallisella tekniikalla sekä oksaskopolymeereille että kopolymeerille.

Jos polymerointi tehdään vesiemulsiossa on tarpeellista

käyttää tavanomaisia reagensseja, kuten emulgaattoreita, alkalialia, suoloja, saippuolia, initiaattoreita, kuten peroksideja, ja ketjun pituuden säätäjiä.

Sopivia ketjun pituuden säätäjiä ovat orgaaniset rikkiyhdisteet, kuten laajalti käytetyt merkaptaanit tai dialkyyli-diksanogeneit, diaryylisulfidit, merkaptotiatsolit, tetraalkyyliurammonosulfidit ja disulfidit jne., yksin tai yhdistelmänä, ja hydroksyyliyhdisteet, kuten terpinoleenit. α -metyylistyreenin tai α -alkeenin, jossa on suhteellisen pitkä ketju, dimeeriä voidaan myös käyttää.

Ketjun pituuden säätäjiä, joita laajimmin käytetään kaupallisesti, ovat ennen kaikkea merkaptoyhdisteet, ja näistä hydroksikarbyylimerkaptaaneja, joissa on 8-20 hiiliatomia molekyyliä kohti, käytetään nykyään laajalti. Erityisemmin etusija annetaan merkaptaaneille, joissa on tertiäärinen alkyyliryhmä.

Orgaanisen rikkiyhdisteen määrä voi vaihdella laajojen rajojen sisällä riippuen valitusta seoksesta, kyseisestä yhdisteestä, polymerointilämpötilasta, emulgaattorista ja muista muuttujista, jotka koskevat kokoonpanoa. Hyvä lopputulos voidaan saavuttaa käyttämällä 0,01-5 paino-osaa (100 paino-osaa kohti monomeeriä) orgaanista rikkiyhdistettä, jossa etusija annetaan 0,05-2 paino-osalle orgaanista rikkiyhdistettä. Sopivat orgaaniset rikkiyhdisteet käsittävät n-oktyylimerkaptaanin, n-dodekyylimerkaptaanin, tert.dodekyylimerkaptaanin, tert.nonyylimerkaptaanin, tert.heksadekyylimerkaptaanin, tert.oktadekyylimerkaptaanin, tert.eikosyylimerkaptaanin, sek-oktyylimerkaptaanin, sek-tridekyylimerkaptaanin, syklo-dodekyylimerkaptaanin, syklo-dodekadienyylimerkaptaanin, ariylimerkaptaanit, kuten 1-naftaleenitioli jne., bis(tetrametyylitiuraamidisulfidi), 2-merkaptobentsatiatsolin ja sen tapaiset. Näiden yhdisteiden seoksia voidaan myös käyttää.

Emulgaattori voidaan valita hyvin laajasta yhdistejoukosta, kuten disproportionoitunut hartsisaippua, rasvahapon saippua, näiden yhdisteiden seokset, aryyllisulfonaatit, alkyyli-aryyllisulfonaatit ja muut pinta-aktiiviset yhdisteet ja näiden yhdisteiden seokset. Ei-ionisia emulgaattoreita, kuten polyeettereitä ja polyoleja, voidaan käyttää. Käytettävien emulgaattorien määrät riippuvat tyypeistä, reaktio-parametreista ja polymeroitavien monomeerien konsentraatioista emulsiopolymerointisysteemissä.

Vapaiden radikaalien donoreita emulsiopolymerointiprosessiin ovat orgaaniset tai epäorgaaniset peroksidit, hydroperoksidit, atsoyhdisteet ja redox-initiaattorisysteemit. Näitä yhdisteitä voidaan lisätä polymeroinnin alkaessa. Vaihtoehtoisesti niitä voidaan lisätä osittain polymeroinnin alkaessa ja osittain sen kuluessa.

Initiaattoreiksi valitut yhdisteet ovat mieluummin alkali- tai ammonium-persuoloja ja/tai redox-systeemejä. Erityisiä yhdisteitä, joita voidaan mainita, ovat kaliumpersulfaatti, ammoniumpersulfaatti ja natriumpersulfaatti. Esimerkkejä sopivista redox-systeemeistä ovat persuolat (esimerkiksi perkloraatit tai persulfaatit), tert.butyylihydroperoksidi, kumeenihydroperoksidi, di-isopropylibentseeni-hydroperoksidi ja metyyliisokloheksyylihydroperoksidi yhdessä pelkistimien kanssa, jotka perustuvat happoihin, jotka sisältävät rikkiä alhaisella valenssilla, kuten natriumformaldehydisulfoksylaatti, bisulfidi ja pyrosulfidi, tai orgaanisten emästen kanssa, kuten trietanoliamiini, tai dekstroosin, natriumpyrofosfaatin ja merkaptaanien kanssa tai niiden yhdistelmien kanssa mahdollisesti yhdessä metallisuolojen kanssa, kuten ferrosulfaatin. Nämä initiaattorit tai initiaattorisysteemit voidaan lisätä kertalisäyksenä, useissa vaiheissa tai jopa asteittain.

Kumi oksaskopolymeerien valmistusta varten voi periaatteessa olla mitä tahansa tyyppiä.

Kuitenkin etusija annetaan butadieeni-pohjaisille kumeille, kuten polybutadieeni- ja butadieeni-styreeni-kumille. Sellaisen polymeerikokoonpanon saamiseksi, jolla on hyvä iskulujuus, on toivottavaa käyttää kumilateksia, jolla on painotettu keskimääräinen hiukkaskoko (d_{50} , määritetty elektromikroskoopilla) välillä 0,05-0,70 μm .

Sellaisessa tapauksessa täytyy oksaskopolymeeri siksi valmistaa ainakin osaksi emulsiossa.

Prosessia, jolla kumilateksia valmistetaan, säädetään mieluummin sillä tavalla, että saadaan suuresti ristiliitostuneita tuotteita. Geelipitoisuuden tulisi mieluummin olla suurempi kuin 70 paino-% (määritetty metyylietyyliketonissa tai tolueenissa). Suurilla määrillä butadieeniä kumissa tämä ristiliitostumisen aste voidaan saada polymeroimalla korkeaan konversioasteeseen tai käyttämällä ristiliitosten muodostajia, so. polyfunktionaalisia monomeereja, kuten divinyylibentseeniä tai etyleeniglykoli-dimetakrylaattia.

Jos oksaskopolymerointi tehdään reittiä pitkin, joka ei sisällä emulsiopolymerointia, voidaan myös käyttää kumeja, jotka on tehty seoksista orgaanisissa liuottimissa. Siinä tapauksessa, kuitenkin on toivottavaa tehdä oksaspolymerointireaktio esimerkiksi möhkäle-suspensio-polymeroinnin muodossa.

Tapauksissa, joissa kumit valmistetaan emulsiopolymeroinnilla, voidaan käyttää samoja emulgaattoreita, aktivaattoreita ja polymeroinnin apuaineita, joita käytetään α -metyylistyreeni-akryylinitriili-kopolymeerien valmistuksessa. Ennen oksastusreaktiota tulisi kumilateksista poistaa kaasut konvertoitumattomien monomeerien ei-toivottujen reaktioiden vähentämiseksi.

Etusija annetaan polybutadieenin homopolymeereille tai butadieenikopolymeereille, jossa butadieenipitoisuus on

enemmän kuin 60 paino-%. Jos muita dieenejä, kuten isopreeniä, tai akryylihapon alempia alkyylimestereitä käytetään komonomeereina, voidaan kumin butadieenipitoisuutta alentaa 30 painoprosenttiin ilman mitään haittavaikutuksia polymeeriseoksen ominaisuuksiin. Periaatteessa on myös mahdollista valmistaa oksaspolymeereja tyydyttyneistä kumeista, esimerkiksi eteeni-vinyyli-asetatti-kopolymeereja, joissa vinyyliaasetattipitoisuus on pienempi kuin 50 %, tai eteeni-propeeni-dieeni-terpolymeereja (nämä dieenit eivät ole konjugoituneita; esimerkkejä ovat 1,4-heksadieeni, etyli-deeninorborneeni ja disyklopentadieeni), tai akrylaattikumista, klooratusta polyeteenikumista tai kloropreenikumista. Kahden tai useamman kumin seoksia voidaan myös käyttää.

Jos kopolymeeri tai oksaskopolymeeri valmistetaan suspensiossa, käytetään tavallisia lisäaineita, kuten suspension stabilaattoreita, vapaita radikaaleja vapauttavia aineita, ketjunsiirtoaineita ja sen kaltaisia.

Polymeeriseoksen erilaiset komponentit voidaan sekoittaa alalla tunnetulla tavalla riippuen siitä muodosta, jossa ne ovat saatavissa.

Jos kaikki komponentit ovat kiinteitä, kuten pulvereina, helminä tai granulaatteina, ne sekoitetaan parhaiten ruuvipuristimessa, jossa on yksi tai kaksi kierukkaa, valinnaisesti kaasujen poiston kanssa. Jos kahta tai useampaa komponenttia valmistetaan samalla polymerointitekniikalla, esimerkiksi emulsiopolymeroinnilla, voi olla edullista yhdistää nämä kaksi tai useammat komponentit aikaisessa vaiheessa ennen komponentin talteenottoa reaktioseoksesta ja ottaa talteen komponentit yhdessä.

Seuraavaa mahdollista menetelmää kuvataan GB-patenttijulkaisussa 1 586 910, jonka patentin mukaan komponentit liuotetaan tai suspendoidaan esimerkiksi klooribentseeniin.

Loppuluoksesta tai suspensiosta voidaan polymeeriseos eristää.

Keksinnön mukaan voidaan käyttää oksaskopolymeerien erilaisia yhdistelmiä. Parempana pidetyn suoritusmuodon mukaan 50-95 paino-% A:ta yhdistetään 5-50 painoprosentin kanssa B:tä (suhteessa A+B:hen). A:n kumipitoisuus on mieluummin välillä 20-50 paino-%, missä tapauksessa B:n kumipitoisuus on kernaammin välillä 10-20 paino-%.

Keksinnön parempana pidetyssä suoritusmuodossa oksaskopolymeeri A valmistetaan polymeroimalla 50-70 paino-osaa monomeereja 50-30 paino-osan läsnäollessa kumia.

Keksinnön seuraavassa parempana pidetyssä suoritusmuodossa valinnan mukaan kombinaationa yllä olevan parempana pidetyn suoritusmuodon kanssa, oksaskopolymeerin B kumipitoisuus on välillä 15-20 paino-%.

Edullinen painosuhte toisaalta C:n ja toisaalta (A+B):n välillä on 5-80, erityisesti 15-50, paino-%.

Parempana pidetyt painosuhteet toisaalta polykarbonaatin ja toisaalta yhdessä komponenttien A, B ja C välillä ovat välillä 5-95 ja 95-5, erityisemmin välillä 40-60 ja 75-25.

Polymeeriseoksen kumipitoisuus on mieluummin 5-30 paino-%, ja vielä mieluummin 10-20 paino-%. Polymeeriseoksella, jonka kumipitoisuus on näiden rajojen välissä, on hyvä iskulujuus myös hyvin alhaisissa lämpötiloissa yhdistyneenä hyvien prosessointiominaisuuksien kanssa.

Oksaskopolymeerit saadaan mieluummin polymeroimalla styreeniä ja akryylinitriiliä butadieenikumin läsnäollessa. Voi kuitenkin olla edullista korvata styreeni kokonaan tai osaksi -metyylistyreenillä, jos vaaditaan parempaa lämmönkestävyyttä.

Jos vaaditaan parantunutta lämmönkestävyyttä, on myös hyödyllistä käyttää akryylinitriillin ja -metyylistyreenin kopolymeeriä kopolymeerinä D.

On mahdollista sovittaa yhteen α -metyylistyreenillä osan styreenistä korvaaminen oksaskopolymeerissä styreenin korvaamisella α -metyylistyreenillä kopolymeerissä.

Tavallisesti, ja mieluummin, styreenin ja/tai α -metyylistyreenin ja akryylnitriilin kopolymeeri valmistetaan erillään oksaskopolymeeristä. Tietyissä olosuhteissa voi kuitenkin olla käytännöllistä, että vain sitä kopolymeeriä on läsnä, jota valmistetaan oksaspolymeeroinnissa.

Keksintöä kuvataan nyt joillakin esimerkeillä.

Esimerkit I ja II

Oksaskopolymeereja A ja B saatiin polymeroimalla vastaavasti 65 ja 84 paino-osaa styreenin ja akryylnitriilin seosta vastaavasti 35 ja 16 paino-osan läsnäollessa butadieeniku-mia. Sitten valmistettiin kaksi polymeerikokoonpanoa A:sta ja B:stä. Nämä kokoonpanot sisälsivät myös polykarbonaattia styreenin ja akryylnitriilin kopolymeerimäärän lisäksi. Ne valmistettiin ZSK-kaksoisruuvipuristimessa. Komponentti-en suhteet ja seoksen mekaaniset ominaisuudet on annettu taulukossa.

Seokset sisälsivät myös tavanomaisia lisäaineita.

Taulukko 1

<u>Seos</u>	<u>Esimerkki</u>	
	<u>I</u>	<u>II</u>
ABS-A (paino-osaa)	16	10
ABS-B (paino-osaa)	10	5
Kopolymeeri (paino-osaa)	24	15
Polykarbonaatti (paino-osaa)	50	70
<u>Ominaisuudet</u>		
Sulaindeksi	8	6
Iskulujuus (Izod, J/m)	457	600
(Charpy, lovettu, mJ/mm^2)	20	33
Taivutuslujuus (N/mm^2)	110	103
E-moduli (N/mm^2)	2500	2570
Vicat (5 kg, $^{\circ}\text{C}$)	119	131

74718

Esimerkit III ja IV

Näissä esimerkeissä polymeeriseokset olivat samoja kuin esimerkeissä I ja II paitsi, että kopolymeeri korvattiin α -metyylistyreenin ja akryylinitriilin kopolymeerillä. Tulokset olivat verrannollisia taulukossa annettuihin tuloksiin. Ainoa merkittävä ero oli, että Vicat'n pehmenemispisteet olivat vastaavasti 126 ja 136°C.

Esimerkit V-VII ja vertailuesimerkki A

Samojen komponenttien pohjalta, joita käytettiin esimerkin I mukaisesti, valmistettiin kolme yhdistettä, joissa on eri ABS-PC-suhteet. Näiden yhdisteiden kokoonpano ja ominaisuudet on annettu taulukossa 2. Yhdisteet valmistettiin käyttäen RSK-pariruuvi-puristinta ja sulamislämpötilaa noin 240°C:ta.

Taulukko 2

Seos	Esimerkki			
	V	VI	VII	A
ABS-A (paino-osaa)	30	27	27	34
ABS-B (paino-osaa)	10	10	10	-
Kopolymeeri (paino-osaa)	15	13	8	16
Polykarbonaatti (paino-osaa)	45	50	55	5
Kumipitoisuus (paino-%)	14	12	12	12
<u>Ominaisuudet</u>				
Sulaindeksi (260°C, 10 kg)	4,5			
Iskulujuus (Izod, lovettu)				
+23°C (kJ/mm ²)	49	54	65	52
0°C	41	43	55	42
-40°C	17	21	25	20
Vicat B (5 kg, °C)	113	113	120	113
Spiraalimaisen virtauksen pituus (cm, 40°C)	93,5	91,5	83,5	87,6

(litteä spiraali 3x20 mm, injektointipaine 1060 baaria, lämpötila 260°C).

Patenttivaatimukset

1. Polymeeriseos, joka perustuu polykarbonaattiin ja viinyliaromaattisen yhdisteen ja tyydyttämättömän nitriiliyhdisteen oksaskopolymeeriin kumin kaltaisella polymeerillä, **tunnettu** siitä, että polymeeriseos sisältää:

A. 50-95 paino-% laskettuna (A+B):stä yhtä tai useampaa oksaskopolymeeria, jotka on saatu polymeroimalla 40-80 paino-osaa monomeeriseosta, joka sisältää:

20-40 paino-% akrylinitriiliä

60-80 paino-% styreeniä ja

0-20 paino-% yhtä tai useampaa muuta monomeeria

30-50 paino-osan kanssa kumia (suhteessa 100 paino-osaan oksaskopolymeeria),

B. 5-50 paino-% laskettuna (A+B):stä yhtä tai useampaa oksaskopolymeeria, jotka on saatu polymeroimalla 75-90 paino-osaa monomeeriseosta, joka sisältää:

20-40 paino-% akrylinitriiliä

60-80 paino-% styreeniä ja

0-20 paino-% yhtä tai useampaa muuta monomeeria

10-25 paino-osan kanssa kumia (suhteessa 100 paino-osaan oksaskopolymeeria),

C. 15-50 paino-% laskettuna (A+B+C):stä styreenin ja akrylinitriilin kopolymeria, joka on saatu polymeroimalla 60-80 paino-osaa styreeniä ja 20-40 paino-osaa akrylinitriiliä ja

D. 5-95 paino-% laskettuna (A+B+C+D):stä yhtä tai useampaa polykarbonaattia polymeeriseoksen kumipitoisuuden ollessa välillä 5-30 paino-%, ja eron oksaskopolymeerien kumipitoisuuksien välillä ollessa ainakin 5 paino-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeriseos, **tunnettu** siitä, että seos sisältää:

a. 5-95 paino-% polykarbonaattia ja

b. 5-95 paino-% komponentteja A, B ja C.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen polymeeriseos, **tunnettu** siitä, että polymeeriseos sisältää:
- 40-75 paino-% polykarbonaattia ja
 - 25-60 paino-% komponentteja A, B ja C.
4. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-3 mukainen polymeeriseos, **tunnettu** siitä, että seos sisältää polykarbonaattia, joka perustuu ei-halogenoituun dihydroksidiaryylialkaanin.

Patentkrav

1. Polymerkomposition baserad på ett polykarbonat och en ympsampolymer av en vinylaromatisk förening och en omättad nitrilförening på en gummiartad polymer, **känetecknad** av att den innehåller:
- A. 50-95 vikt-% räknat på (A+B) av en eller flera ympsampolymerer erhållna genom polymerisering av 40-80 viktdelar av en monomerblandning bestående av:
- 20-40 vikt-% akrylnitril
 - 60-80 vikt-% styren och
 - 0-20 vikt-% av en eller flera andra monomerer
- i närvaro av 30-50 viktdelar gummi (räknat på 100 viktdelar ympsampolymer),
- B. 5-50 vikt-% räknat på (A+B) av en eller flera ympsampolymerer erhållna genom polymerisering av 75-90 viktdelar av monomerblandning bestående av:
- 20-40 vikt-% akrylnitril
 - 60-80 vikt-% styren och
 - 0-20 vikt-% av en eller flera andra monomerer
- i närvaro av 10-25 viktdelar gummi (räknat på 100 viktdelar av ympsampolymeren),
- C. 15-50 vikt-% räknat på (A+B+C) av en sampolymer av styren och akrylnitril erhållen genom polymerisering av 60-80 viktdelar styren och 20-40 viktdelar akrylnitril, och
- D. 5-95 vikt-% räknat på (A+B+C+D) av ett eller flera polykarbonat, varvid gummiinnehållet i polymerkompositionen är

mellan 5 och 30 vikt-% och skillnaden mellan gummiinnehållen i ympsampolymererna är minst 5 vikt-%.

2. Polymerkomposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att den består av:

- a. 5-95 vikt-% polykarbonat och
- b. 5-95 vikt-% av komponenterna A, B och C.

3. Polymerkomposition enligt patentkravet 2, **kännetecknad** av att den består av:

- a. 40-75 vikt-% polykarbonat och
- b. 25-60 vikt-% av komponenterna A, B och C.

4. Polymerkomposition enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknad** av att den innehåller ett polykarbonat baserat på en icke-halogenerad dihydroxidiarylalkan.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: EP 5202 (C 08 L 55/02).